

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Thunnakart BOONTARIKA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: METHOD OF MANUFACTURING AN OPTICAL GLASS ELEMENT

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-089529	March 28, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Masayasu Mori

Registration No. 47,301

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

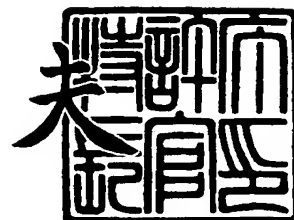
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 9 5 2 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 9 5 2 9]

出 願 人 H O Y A 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 1 4 7 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 A35034H

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社
内

【氏名】 トゥンナカート ブンタリカ

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社
内

【氏名】 近江 成明

【特許出願人】

【識別番号】 000113263

【氏名又は名称】 H O Y A 株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000109

【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 170347

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0205374

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガラス光学素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 加熱軟化した成形素材を成形型により加圧成形して、所望の形状の光学素子を成形し、得られた光学素子の表面に反射防止膜を成膜することを含む光学素子の製造方法であって、

反射防止膜の成膜を、表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である光学素子に対して行うことを特徴とする、前記製造方法。

【請求項 2】 表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である光学素子は、加圧成形後の光学素子を、光学用湿式洗浄、UVオゾン洗浄、又はプラズマ洗浄することにより得ることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 加熱軟化した成形素材を成形型により加圧成形して、所望の形状の光学素子を成形し、得られた光学素子の表面に反射防止膜を成膜することを含む光学素子の製造方法であって、

反射防止膜を成膜するに先立ち、光学素子を、UVオゾン洗浄、又はプラズマ洗浄することを特徴とする、前記製造方法。

【請求項 4】 加圧成形後の光学素子を、反射防止膜を成膜する前に、清浄度がクラス 1000 以上の清浄雰囲気保管することをさらに含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】 成形素材が、表面に、炭素を含有する膜を有することを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガラス素材などの成形素材を加熱軟化させた状態で、成形型により加圧成形し、光学素子を成形したのち、反射防止膜などの光学機能膜を成膜する光学素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

精密光学ガラス素子を簡便に生産性よく成形する方法として、モールドプレス法がある。モールドプレス法としては、予めガラスを溶融固化もしくは冷間加工して所定の形状にした成形用ガラス素材を成形用型内に投入し、加熱軟化により成形可能になった状態でこれを押圧し、成形されたガラス素子が型内に保持された状態でこれを冷却してガラス素子を得る方法が知られている。精密加工された金型を用いるため、この方法によると成形後のガラス素子の研磨加工を要しない。従って、非球面を有するレンズの製造に特に有利である。

【0003】

特許文献1（特開平9-12340号）には、反射防止膜を形成する前に、加圧成形したガラス素子の変質層を除去するために、酸性またはアルカリ性溶液で洗浄することが記載されている。

【0004】

また、モールドプレス時に、成形型面へのガラス融着を防止するために、ガラス素材表面に膜を形成する方法が知られている。特許文献2（特公平2-31012号）には、ガラスと型の相互に対向する表面のうち少なくとも一方に炭素膜を形成することにより、融着を防止する方法が記載されている。

【0005】

【特許文献1】特開平9-12340号

【特許文献2】特公平2-31012号

【発明が解決しようとする課題】

特許文献1に記載の技術の場合、酸性またはアルカリ性溶液の成分がガラス表面に吸着して残存したり、又は成膜前の保管状態などにより、反射防止膜を成膜しても膜抜けや膜ムラが発生することを排除しきれない。

【0006】

特許文献2に記載されているように加圧成形前のガラス素材表面に炭素被膜を形成すると、離型性が向上するため、成形型表面のガラス融着防止に有効である。しかしながら、加圧成形後の光学素子に、この被膜が残存し易く、そのまま反射防止膜を成膜すると、膜弱（膜付が悪くはがれやすい）膜抜け、膜ムラ（成膜にムラがあり反射特性が部位により異なる）や膜ヤケ（反射特性が全体的にずれ

る)など問題が発生し易い。炭素被膜は、大気中で加熱処理することによって除去することが可能であるが、モールドプレスによる光学素子は、加圧成形によって面精度が高く成形されているため、高温の熱処理によって面精度が劣化する懸念がある。特に、成形後にアニール不要な光学素子の場合には、熱処理によって面精度が悪化し、あるいは光学恒数変動するなど、好ましくない場合もある。しかしながら、熱処理工程を省略すると、又は熱処理温度が比較的低いと、炭素被膜が残存するため、反射防止膜の成膜を行うと、膜弱、膜抜け、膜ムラ、膜ヤケなどの問題が生じる。

【0007】

そこで、本発明は上記事情に鑑みて、加圧成形した光学ガラス素子の表面層状態を均一かつ一定に管理でき、成膜した反射防止膜に膜弱、膜抜け、膜ムラや膜ヤケなどの問題が生じない光学ガラス素子を製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記問題点を解決するための本発明は以下の通りである。

(1) 加熱軟化した成形素材を成型型により加圧成形して、所望の形状の光学素子を成形し、得られた光学素子の表面に反射防止膜を成膜することを含む光学素子の製造方法であって、

反射防止膜の成膜を、表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である光学素子に対して行うことを特徴とする、前記製造方法(本発明の第1の態様)。

(2) 表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である光学素子は、加圧成形後の光学素子を、光学用湿式洗浄、UVオゾン洗浄、又はプラズマ洗浄することにより得ることを特徴とする(1)に記載の製造方法。

(3) 加熱軟化した成形素材を成型型により加圧成形して、所望の形状の光学素子を成形し、得られた光学素子の表面に反射防止膜を成膜することを含む光学素子の製造方法であって、

反射防止膜を成膜するに先立ち、光学素子を、UVオゾン洗浄、又はプラズマ洗浄することを特徴とする、前記製造方法(本発明の第2の態様)。

(4) 加圧成形後の光学素子を、反射防止膜を成膜する前に、清浄度がクラス 1000 以上の清浄雰囲気中に保管することをさらに含むことを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の製造方法。

(5) 成形素材が、表面に、炭素を含有する膜を有することを特徴とする、(1) ~ (4) のいずれかに記載の製造方法。

【0009】

【発明の実施の態様】

本発明の第 1 及び第 2 の態様は、いずれも、加熱軟化した成形素材を成型型により加圧成形して、所望の形状の光学素子を成形し、得られた光学素子の表面に反射防止膜を成膜することを含む光学素子の製造方法である。

本発明の第 1 の態様では、反射防止膜の成膜を、表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である光学素子に対して行い、表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である光学素子は、加圧成形後の光学素子を、例えば、光学用湿式洗浄、UV オゾン洗浄、又はプラズマ洗浄することにより得ることができる。

また、本発明の第 2 の態様では、反射防止膜を成膜するに先立ち、光学素子を、UV オゾン洗浄、又はプラズマ洗浄する。

【0010】

本発明において光学素子は、ガラス、樹脂等であることができるが、以下ガラス光学素子によって説明する。以下、本発明を図面を参照してさらに詳細に説明する。

【0011】

図 1 は本発明に使用される反射防止膜を成膜する加圧成形された光学素子 1 を模式的に示す断面図である。光学素子 1 は、加熱軟化した成形素材を成型型により加圧成形して、得られた、所望の形状の光学素子であり、その表面の表面自由エネルギーは、後述のように、洗浄、または洗浄及び清浄雰囲気中での保管により、 $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上になっている。

【0012】

当該ガラス光学素子の加圧成形は、公知の手段で行うことができる。例えば、ガラス素材を精密に形状加工した成型型に導入し、その粘度が $10^8 \sim 10^{12}$ ポイズ

相当となる温度に加熱、軟化し、これを、押圧することによって、型の成形面をガラス素材に転写する。もしくは、あらかじめ、その粘度が $10^6 \sim 10^8$ ポイズ相当の温度に昇温したガラス素材を、精密に形状加工した成形型（好ましくはガラス粘度で $10^8 \sim 10^{12}$ ポイズ相当の温度に加熱したもの）導入し、これを、押圧することによって、型の成形面をガラス素材に転写する。成形時の雰囲気は、非酸化性とすることが、型表面を保護する目的で好ましい。この後、型とガラス素材を、冷却し、好ましくは T_g 以下の温度となったところで、離型し、成形された光学素子を取り出す。

【0013】

本発明の製造方法に適用するガラス素材には、その表面に離型性又は滑り性を目的として、炭素を主成分として含有する層を設けることが好ましい。炭素を主成分とする薄膜は、ダイヤモンド、ダイヤモンド状炭素膜（以下、DLC）、水素化ダイヤモンド状炭素膜（以下、DLC:H）、テトラヘドラルアモルファス炭素膜（以下、ta-C）水素化テトラヘドラルアモルファス炭素膜（以下、ta-C:H）、アモルファス炭素膜（以下、a-C）、水素化アモルファス炭素膜（以下、a-C:H）、自己組織化膜等から選ばれる。自己組織化膜とは、杉村博之、高井治；日本学術振興会薄膜第131委員会第199回研究資料 平成12.2.1 p.34-39、Seunghwan Lee, Young-Seok Shon, Ramon Colorado, Jr., Rebecca L. Guenard, T. Randall Lee and Scott S. Perry；Langmuir 16巻(2000), p.2220-2224等の文献により知られており、分子が被成膜基材の表面上に自己的に配列・組織化して形成された膜である。

【0014】

炭素含有膜の膜厚は、 $0.1 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 、好ましくは $0.1 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ であることができる。

【0015】

炭素含有膜の成膜（形成）は、CVD法、DC-プラズマCVD法、RF-プラズマCVD法、マイクロ波プラズマCVD法、ECR-プラズマCVD法、光CVD法、レーザーCVD法等のプラズマCVD法、イオンプレーティング法などのイオン化蒸着法、スパッタ法、蒸着法やFCA法、自己組織化膜用コーティング

液への浸漬等の手法によって形成される。

【0016】

成形型母材としては、SiCのほか、例えば、WC、TiC、TaC、BN、TiN、AlN、Si₃N₄、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、W、Ta、Mo、サーメット、サイアロン、ムライト、カーボン・コンポジット (C/C)、カーボンファイバー (CF)、WC-Co合金等から選ばれる材料等から選ぶことができる。これら母材を、所望の形状に精密加工して成形型に用いることができる。

【0017】

成形型表面には離型膜が設けられていることが好ましい。離型膜としては、ダイヤモンド状炭素膜 (以下、DLC)、水素化ダイヤモンド状炭素膜 (以下、DLC:H)、テトラヘドラルアモルファス炭素膜 (以下、ta-C) 水素化テトラヘドラルアモルファス炭素膜 (以下、ta-C:H)、アモルファス炭素膜 (以下、a-C)、水素化アモルファス炭素膜 (以下、a-C:H) 等から選ばれる炭素系被膜、Si₃N₄、TiAlN、TiCrN、CrN、Cr_xN_y、AlN、TiN等の窒化物被膜もしくは複合多層膜または積層膜 (AlN/CrN、TiN/CrN等)、Pt-Au、Pt-Ir-Au、Pt-Rh-Auなど白金を主成分とする貴金属合金被膜などの膜を用いることもできる。

【0018】

離型膜の成膜は、DC-プラズマCVD法、RF-プラズマCVD法、マイクロ波プラズマCVD法、ECR-プラズマCVD法、光CVD法、レーザーCVD法等のプラズマCVD法、イオンプレーティング法などのイオン化蒸着法、スパッタ法、蒸着法やFCA法等の手法によっても良い。膜厚は、0.1nm~1000nm、好ましくは、10nm~500nmであることができる。

【0019】

本発明の製造方法では、得られた光学素子の表面に反射防止膜を成膜する。反射防止膜の膜構成は、用途に応じて屈折率の異なる薄膜を組合せ、又は単独で、公知の材料 (SiO₂、TiO₂、ZnO₂、Al₂O₃等) を用いて適宜設計される。

【0020】

また、反射防止膜の成膜は、蒸着法、イオンアシスト蒸着法、イオンプレーテ

イング法、スパッター法など、公知の方法で行うことができる。

【0021】

蒸着法による場合には、公知の蒸着装置を用いて、例えば 10^{-4} Torr程度の真空雰囲気中で、蒸着材料を電子ビーム、直接通電もしくはアークにより加熱し、材料から蒸発および昇華により発生する材料の蒸気を基材の上に輸送し凝縮・析出させることにより光学薄膜（反射防止膜）を形成する。基材加熱温度は室温～400℃程度とすることができる。ただし、基材のガラス転移温度（ T_g ）が450℃以下の場合、基材加熱の上限温度は $T_g-50^\circ\text{C}$ とすることができる。

【0022】

イオンプレーティング法による場合には、公知のイオンプレーティング装置を用いて、 10^{-2} ～ 10^{-4} Torr程度のアルゴン雰囲気中で、蒸着材料を電子ビームにより加熱し、材料から蒸発および昇華により発生する材料蒸気を、負にバイアスされた基材上に蒸着させることにより光学薄膜を形成することができる。フィラメントと基板電極との間のグロー放電により、蒸着の付着強度や均一性が向上する。基材加熱温度は室温～400℃程度とすることができる。ただし、基材のガラス転移温度（ T_g ）が450℃以下の場合、基材加熱の上限温度は $T_g-50^\circ\text{C}$ とすることができる。

【0023】

スパッター法による場合には、公知のスパッター装置を用いて、例えば 10^{-2} ～ 10^{-3} Torr程度のアルゴン雰囲気中で、ターゲット材料をアルゴンイオンでスパッタリングし、スパッターされた材料粒子を輸送し、基材表面上に材料粒子を析出して光学薄膜を形成する。基材加熱温度は室温～400℃程度とすることができる。ただし、基材のガラス転移温度（ T_g ）が450℃以下の場合、基材加熱の上限温度は $T_g-50^\circ\text{C}$ とすることができる。

【0024】

反射防止膜の膜厚は用途に応じて適宜決定され、積層の場合は合計で100～500nm程度であることができる。成膜時には、膜厚は、モニターガラス上の光学薄膜の反射率もしくは透過率の変化やQCMによる実測から測定し、シャッターの開閉により膜厚を制御することができる。

【0025】

本発明者らの詳細な調査の結果、成膜された反射防止膜の膜弱、膜抜け、膜ムラや膜ヤケなどの不良の大部分が、成膜用光学素子の表面汚れを起点にして発生していることを究明した。ESCA等の表面分析の結果、この汚れの主成分は、アルカリ金属系汚れ（アルカリ金属を含む塩化物、炭酸塩や水酸化物）、成膜用光学素子中には含まれない有機系汚れ、であることがわかった。また、ガラス素材に被覆した炭素が残存していることもあった。

【0026】

これらの汚れを直接評価することは困難である。しかし、成膜用光学素子表面の汚れを、純水、 CH_2I_2 、グリセリン、イソペンタン、パーフルオロヘキサン等の濡れ角測定よりウーの式（もしくはオーエンスの式）を用いて解析される表面自由エネルギーにより定量的に評価できることを本発明者らは見出した。

【0027】

成形用ガラス素材の表面エネルギー値が小さいと、アルカリ金属系汚れおよび有機系汚れが多い。表1に、光学ガラスM-NBFD130（HOYA(株)製）の加圧成形された光学素子について、プラズマ洗浄を行い、その時間を変化させて、表面自由エネルギーと反射防止膜の不良率の関係を調査した結果を示す。表1に示す結果から明らかなように、洗浄により表面自由エネルギー値が上昇し、かつ光学素子の表面自由エネルギーが高くなるに従い、反射防止膜の膜付不良率が低減し、特に、表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上になると膜付不良が見られなくなった。

【0028】

【表1】

表1 M-NBFD130の加圧成形された光学素子に成膜した反射防止膜の不良率の推移

表面自由エネルギー	膜弱 *1	膜抜け	膜ムラ、膜ヤケ	総合
$<50 \text{ mJ}/\text{m}^2$	2 ロット	5%	5%	17%
$50\sim59 \text{ mJ}/\text{m}^2$	2 ロット	3%	2%	9%
$60\sim64 \text{ mJ}/\text{m}^2$	0 ロット	0%	0%	0%
$\geq 65 \text{ mJ}/\text{m}^2$	0 ロット	0%	0%	0%

*1：膜弱は成膜 10 ロットについて、各ロットから各 10 ケを、テープはがし試験およびスクラッチ試験にて調査した結果である。

【0029】

膜ヌケは、目視および顕微鏡観察により存在が認められるか否かで評価し、膜ムラ、膜ヤケは、目視および反射率測定から存在が認められるか否かで評価を行った。

【0030】

上記表1に記載の結果からも明らかなように、表面エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である光学素子に反射防止膜を形成すると、光学素子表面の汚れを起点とした、反射防止膜の膜弱、膜抜け、膜ムラや膜ヤケなどの不良がほぼ皆無となった。

【0031】

本発明は、これらの結果をもとになされたものであり、ガラス光学素子の表面自由エネルギーを $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上に管理することにより、反射防止膜の不良を飛躍的に低減することができることを見出した。光学素子の表面エネルギーは $65\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上であることがより好ましい。

【0032】

光学素子の表面には、加圧成形、アニール処理や芯取り処理などにもなう無機系や有機系の汚れが付着又は吸着している。従って、加圧成形された光学素子の表面自由エネルギーを $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上に管理するために、まず、光学素子を精密に洗浄することが重要である。また、光学素子は、保管中に、時間の経過とともに有機系汚れが増加し、この結果、表面自由エネルギーも洗浄後の時間経過とともに低下する。よって、光学素子を清浄な環境下で保管することも重要である。特に、洗浄した光学素子は、清浄な環境下で保管することが重要である。

【0033】

反射防止膜の膜付性が良い光学素子、例えば、表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である光学素子は、加圧成形後の光学素子を、光学用湿式洗浄、UVオゾン洗浄、又はプラズマ洗浄することにより得ることができる。より具体的には、光学素子の精密洗浄の方法として、汚れの物理的剥離、基材表面エッチングをともなう汚れのリフトオフおよび汚れの溶解の原理に基づく光学的湿式法、UVオゾン処理やプラズマ処理に代表される汚れの酸化分解を利用した乾式法を適宜利用できる。

【0034】

湿式法では、「物理的剥離」→「基材表面エッチングをともなう汚れのリフトオフ」→「汚れの溶解」を、この順に行うことができる。「物理的剥離」では、超音波やブラッシングの手法が用いられる。洗浄効果を高めるための洗剤（酸性、中性、アルカリ性）などの薬液を添加し、物理作用と化学作用の相乗効果により、汚れを効率よく除去する。リンス（すすぎ）には、純水を用いることができる。「基材表面エッチングをともなう汚れのリフトオフ」では、成形用ガラス素材表面のエッチングに適した酸性もしくはアルカリ性の薬剤を添加した溶液に、成形用ガラス素材を浸漬する。効果を高めるために、超音波や加熱などの手段を用いてもよい。リンス（すすぎ）には、純水を用いることができる。また、「汚れの溶解」、とくに有機系汚れの溶解では、エチルエーテル、アセトン、イソプロピルアルコールなどの有機系溶剤に、成形用ガラス素材を浸漬する。効果を高めるために、超音波や加熱などの手段を用いてもよい。リンス（すすぎ）には、一般的に、イソプロピルアルコールが用いられ、リンス後、ペーパー乾燥を用いることが好ましい。

【0035】

尚、湿式洗浄にあたっては、酸やアルカリを用いる場合、ガラスに対して白ヤケ、青ヤケなどを生じさせると、光学素子としての性能を損なうので、好ましくは、例えば、pH3～9、より好ましくはpH5～8のものを使用することが適当である。

【0036】

UVオゾン処理による光学素子表面の清浄化は、以下のように行うことができる。

UVオゾン処理は、UV光（紫外線）により励起された酸素ラジカルもしくはオゾン（O₃）の酸化力とUV光（紫外線）による汚染物質の結合の分解などを利用して、洗浄化する方法である。公知のUVオゾン処理装置を用いて、例えば大気中で、エキシマランプなどUV光源を数10秒間～数10分間の時間、光学素子に照射することにより、光学素子表面を清浄化することができる。

【0037】

プラズマ処理による光学素子の清浄化は、以下のように行うことができる。

プラズマ処理は、プラズマ中のラジカルやイオンや電子の攻撃による汚染物質の結合の分解を利用して、洗浄する方法である。プラズマ源としては、酸素、水素、フッ素、塩素などを用いることができる。公知のプラズマ処理を用いて、例えば 10^{-4} Torr程度の減圧後、酸素ガスに置換した後、500WのRF発振パワーにて酸素プラズマを励起し、光学素子をその酸素プラズマ中で数分間～数10分間の時間、保持することにより、光学素子表面を洗浄することができる。光学素子の加熱温度は 100°C ～ 200°C 程度が好ましい。

【0038】

本発明の製造方法では、加圧成形後の光学素子を、反射防止膜を成膜する前に、清浄度がクラス1000以上の清浄雰囲気に保管することをさらに含むことが好ましい。清浄度がクラス1000以下の清浄雰囲気とは、1立方フィート中に、 $0.5\mu\text{m}$ の大きさの塵が1000個以下の雰囲気をいう。米国のFederal Standard 209に従う。

【0039】

表面自由エネルギーを $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上とした光学素子は、有機系汚染源が排除されたクリーン環境、たとえば、クラス1000以下でのクリーンルームもしくはクリーンブース内で保管することが望ましい。また、予め洗浄し、クリーンルームもしくはクリーンブース内で保管してあった光学素子であっても、反射防止膜を成膜する直前に、再度、洗浄する、例えば、UVオゾンやプラズマ洗浄などの乾式洗浄することが特に好ましい。

【0040】

光学素子の表面自由エネルギーを $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である状態で、反射防止膜を成膜することが好ましいが、このための方法としては、反射防止膜を成膜する前に、光学素子のロット毎に表面自由エネルギーの抜き取り検査をして、表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上のロットの光学素子のみを反射防止膜の成膜工程に供し、表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 未満のロットの光学素子は、再度洗浄工程に供するなどの方法が好ましい。なお、あらかじめ、ロット内の表面自由エネルギーのバラツキが $\pm 2\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下になるように、洗浄法および保管法の相関を把握しておくことが有効である。

【0041】

本発明の製造方法は、レンズ、プリズム、ミラー、グレーティング、マイクロレンズ、積層型回折格子などガラス光学素子の製造に有効に適用できるほか、光学素子以外のガラスに対しても適用できることは言うまでもない。本発明の製造方法は、少なくともひとつの非球面を有する光学レンズに好適である。本発明の製造方法により製造される光学素子のレンズ形状は、両凸、凸メニスカスレンズ、両凹、凹メニスカスレンズなど制約は無い。光学素子の用途としては、特に制約は無いが、カメラ（ビデオカメラ、デジタルカメラ、モバイル端末内蔵カメラなどを含む）用撮像系レンズ、光ピックアップレンズなどに好適に用いられる。

【0042】

一般に、径が小さいレンズ、及び曲率半径の小さいレンズにおいては、反射防止膜の膜付が特に悪くなりやすい。しかし、本発明の製造方法によれば高品位の反射防止膜を形成したレンズを得ることができる。本発明の製造方法は、例えば、レンズ径2mm以下、曲率半径3mm以下の光ピックアップ用対物レンズの製造の場合などに好適である。

【0043】**【実施例】**

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

光学ガラスからなる成形用ガラス素材（M-NBF1：屈折率 n_d が1.7433、アッベ数 v_d が49.3、（HOYA（株）製））を予備成形したガラスプリフォームを用いて、径11mm ϕ 、中心肉厚1.0mmの凹メニスカスレンズを成形した。プレス成形に先立ち、ガラス素材には、CVD法（アセチレンの熱分解法）により、表面に炭素膜を被覆した。

【0044】

市販の光学用精密洗浄機を用いて、成形後のレンズは湿式洗浄法にて高精度に洗浄した。洗浄機の超音波槽数は8ヶであり、水→洗剤→水→純水→純水→IPA→IPA→IPAの構成であり、続いて、IPAベーパー乾燥槽により、乾燥される。洗浄後の光学素子は、窒素ガスを満たした、クラス100のクリーンケースに保管し、

清浄度の高い環境に保管した。

【0045】

反射防止膜の成膜に先立ち、光学素子を、洗浄・保管ロット毎に抜き取り検査を行い、市販の接触角測定装置を用い、純水および CH_2I_2 の濡れ角測定よりウーの式（オーエンスの式でも可）を用いて表面自由エネルギーを評価した。全てのロットについて、表面自由エネルギーの最低値は $63\text{mJ}/\text{m}^2$ であった。

【0046】

次に、市販の光学用の蒸着機を用いて、反射防止膜を成膜した。反射防止膜の構成は、基材/ Al_2O_3 膜（膜厚：84nm）/ $90\%\text{ZrO}_2$ - $10\%\text{TiO}_2$ 膜（膜厚：9nm）/ Al_2O_3 膜（膜厚：55nm）/ $90\%\text{ZrO}_2$ - $10\%\text{TiO}_2$ 膜（膜厚：70nm）/ Al_2O_3 膜（膜厚：15nm）/ $90\%\text{ZrO}_2$ - $10\%\text{TiO}_2$ 膜（膜厚：45nm）/ MgF_2 膜（膜厚：106nm）の7層構成であり、基板温度が 300°C 、真空度が $8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ にて成膜した。反射率スペクトルの一例を図2に示す。

【0047】

成膜20ロット（レンズ780ヶ／成膜ロット）における15600ヶのレンズについて、反射防止膜の状態を調査した結果、膜抜け、膜ムラや膜ヤケなどの不良は認められなかった。また、テープはがし試験およびスクラッチ試験にて膜弱、膜ハガレを調査した結果、20の成膜ロットの全てにおいて不良は認められなかった。

【0048】

比較例 1

洗浄後、室内大気中に4日間放置にした以外は実施例1と同様に用意した光学素子に、反射防止膜を成膜した。洗浄・保管ロット毎に抜き取り検査を行い、実施例1と同様に、純水および CH_2I_2 の濡れ角測定よりウーの式（オーエンスの式でも可）を用いて表面自由エネルギーを評価した。表面自由エネルギーの最低値は $51\text{mJ}/\text{m}^2$ であり、また、表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 未満であるロットが31%あった。これらの光学素子を選別せずに反射防止膜の成膜を行った結果、成膜10ロットにおける7800ヶのレンズにおいて、反射防止膜の状態を調査した結果、膜抜けが303ヶ（3.9%）、膜ムラ・膜ヤケが289ヶ（3.7%）が発生し、不良率は7%を越えた。また、テープはがし試験およびスクラッチ試験にて膜弱、膜

ハガレを調査した結果、10の成膜ロット中、2ロットにて不良が認められた。

【0049】

実施例 2～7

ガラス素材、洗浄法、保管法を表2のようにした以外は、実施例1と同様にし
て、反射防止膜を成膜した。それぞれ、成膜20ロットにおける15600ケのレンズ
について、反射防止膜の状態を調査した結果、表2及び3のとおり、膜弱、膜ハ
ガレは認められず、膜抜け、膜ムラや膜ヤケなどの不良は極めて少数であった。

【0050】

【表2】

表 2

要件	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3
ガラス材料 (nd)	M-NBFD130 (1.80610)	M-NBFD130 (1.80610)	M-LAC130 (1.69350)	M-LAC130 (1.69350)
洗浄方法／	湿式法	湿式法	湿式法→酸素 アッシング	湿式法→酸素 アッシング
保管方法	窒素ガス中 保管*2	室内大気中 保管	真空保管	真空保管
接触角(濡れ角) H ₂ O	39.1 度	57.0 度	39.6 度	31.5 度
接触角(濡れ角) CH ₂ I ₂	44.2 度	48.9 度	47.0 度	39.9 度
表面自由 エネルギー*3	63mJ/m ²	51mJ/m ²	62mJ/m ²	68mJ/m ²
表面自由 エネルギーの 最低値が 60mJ/m ² 未満の ロット割合	0/20 ロット	6/10 ロット	0/20 ロット	0/20 ロット
膜弱	0/20 ロット	2/10 ロット	0/20 ロット	0/20 ロット
膜抜け	0%	3.9%	0%	0%
膜ムラ・膜ヤケ	0%	3.7%	0.01%	0%
総合評価	◎	×	○	◎

*2: 真空デシケータ中にセットし、10⁻²Torr 以下まで真空引きした後、窒素を大気圧
まで導入する窒素ガス置換を3回繰り返した後の窒素雰囲気下保管。

*3: ロット毎の表面自由エネルギーの最低値を示す。

【0051】

【表 3】

表 3

要件	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ガラス材料 (nd)	M-FDS91 (1.82184)	M-FD60 (1.82184)	M-FD80 (1.68893)	FCD1 (1.49700)
洗浄方法／	湿式法→ UV オゾン洗浄	湿式法	湿式法→ 酸素アッシング	湿式法
保管方法	窒素ガス中 保管※2	クリーンルーム内 保管	クリーンルーム内 保管	クリーンルーム内 保管
接触角(濡れ角) H ₂ O	30.9 度	39.3 度	29.4 度	32.1 度
接触角(濡れ角) CH ₂ I ₂	45.8 度	45.0 度	39.2 度	48.1 度
表面自由 エネルギー※3	67mJ/m ²	63mJ/m ²	69mJ/m ²	66mJ/m ²
表面自由 エネルギーの 最低値が 60mJ/m ² 未満の ロット割合	0/20 ロット	0/20 ロット	0/20 ロット	0/20 ロット
膜弱	0/20 ロット	0/20 ロット	0/20 ロット	0/20 ロット
膜抜け	0%	0.02%	0%	0.04%
膜ムラ・膜ヤケ	0%	0%	0%	0.02%
総合評価	◎	○	◎	○

【0052】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、ガラス素材を加熱軟化させた状態で、成形型によりガラス素材を加圧成形したガラス光学素子へ反射防止膜を成膜する場合に、反射防止膜を成膜するガラス光学素子の表面に高度の清浄化を施し、好ましくは表面自由エネルギーを60mJ/m²以上に維持することにより、膜弱、膜抜け、膜ムラや膜ヤケなどの不良の発生を防止し、高品位な反射防止膜を安定して高歩留にて成膜することができる。

また、加圧成形に際して、ガラス素材に炭素膜などの離型性を向上する膜を形成した場合に、成形後の光学素子の反射防止膜の膜付を阻害する場合があるが、このようなときにも、本発明の清浄方法を選択することにより、高品位の反射防止膜を成膜することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 反射防止膜成膜用光学素子の説明図

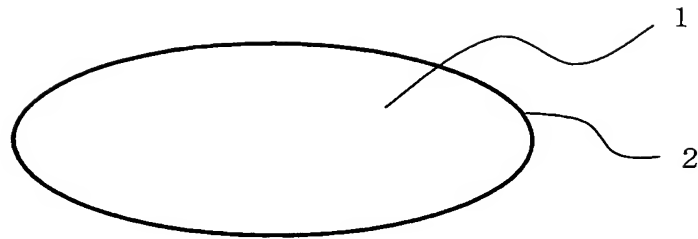
【図 2】 反射防止膜を成膜したガラス光学素子の反射スペクトルの一例

【符号の説明】

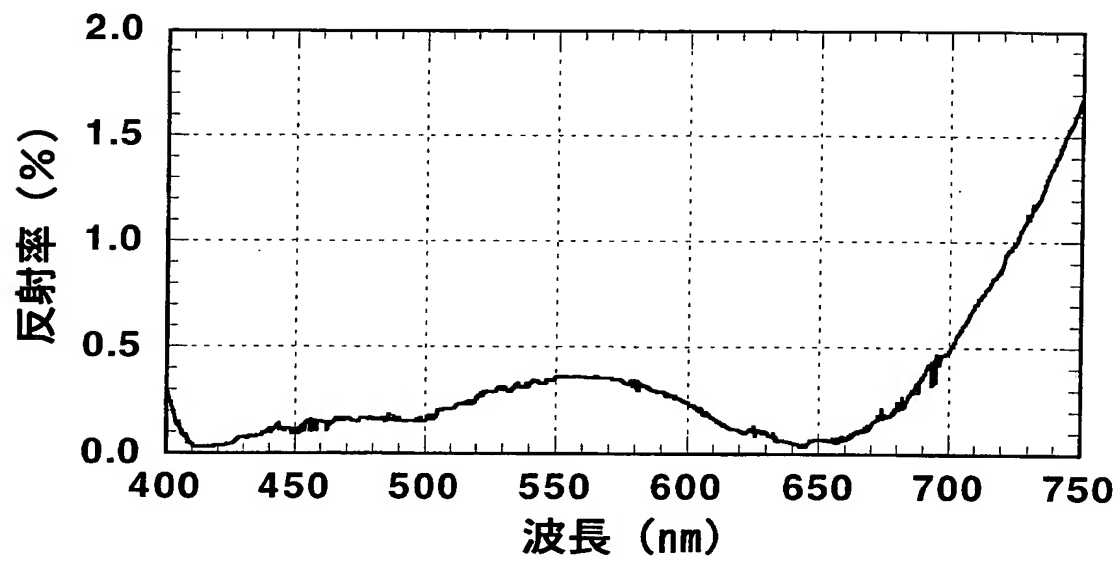
- 1 加圧成形されたガラス素子
- 2 表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である表面

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 加圧成形した光学ガラス素子の表面層状態を均一かつ一定に管理でき、成膜した反射防止膜に膜弱、膜抜け、膜ムラや膜ヤケなどの問題が生じない光学ガラス素子を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 加熱軟化した成形素材を成形型により加圧成形して、所望の形状の光学素子を成形し、得られた光学素子の表面に反射防止膜を成膜することを含む光学素子の製造方法。反射防止膜の成膜を、表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である光学素子に対して行う。反射防止膜を成膜するに先立ち、光学素子を、UVオゾン洗浄、又はプラズマ洗浄する。

【選択図】



特願 2 0 0 3 - 0 8 9 5 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 3 2 6 3]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 2 月 1 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号

氏 名

H O Y A 株式会社